第 27 卷 第 1 期 2015年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1 Jan. 2015

# 防锈油不同涂油量对冷轧钢板腐蚀行为的影响

方百友[1] 丁敏贞[2] 卢 琳[2] 杨敏娜[2] 高 瑾[2] 李晓刚[2]

1. 宝钢新日铁汽车板有限公司 上海 201900;
2. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083

**摘要：** 采用盐水浸泡实验探讨了0.4，0.9，1.2和1.7 g/m² 4种涂油量对冷轧钢板腐蚀行为的影响。结果表明，在5%NaCl溶液中浸泡4 h时，涂油量为1.7 g/m²的钢板保护效率最高，为52.13%，涂油量为0.4 g/m²的钢板保护效率则最低，只有29.2%；浸泡20 h时，1.2和1.7 g/m²两个涂油量的钢板锈蚀等级能保持B级。EIS和Mott-Schottky数据表明，在同一浸泡时间下，涂油量越大的试样其电荷转移电阻越小，载流子密度越大，耐蚀性更好。

**关键词：** 防锈油 涂油量 EIS 腐蚀

**中图分类号：** TG174 **文献标识码：** A **文章编号：** 1002-6495(2015)01-0037-06

# Effect of Different Amounts of Antirust Oil on Corrosion Behavior of Cold-rolled Steel

FANG Baiyou[1], DING Minzhen[2], LU Lin[2], YANG Minna[2], GAO Jin[2], LI Xiaogang[2]

*1. Bao Steel Xin-Ri Limited Company, Shanghai 201900, China;*

*2. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

**Abstract:** Salt solution immersion test was employed to examine the effect of four amounts of the coated antirust oil *i.e.* 0.4, 0.9, 1.2 and 1.7 g/m² respectively on the corrosion performance of cold-rolled steel. The results showed that after immersed in 5%NaCl solution for 4 h, the 1.7 g/m² oil-coated steel exhibited the highest protective efficacy 52.13%, the 0.4 g/m² oil-coated steel exhibited the lowest protective efficacy only 29.2%. After immersion for 20 h, only those coated with 1.2 and 1.7 g/m² antirust oil can reach the B rusting grade. The data of EIS and Mott-Schottky tests for the same immersion time showed that the larger amount of the coated oil on the steel had, the smaller the charge transfer resistance and the bigger the carrier density are, which indicated a better corrosion resistance.

**Key words:** antirust oil, amount of oil, EIS, corrosion

## 1 前言

冷轧钢板由于其力学性能和工艺性能优良用途广泛，如汽车制造、家电制造和精密仪器等，但由于其耐蚀性差，所以冷轧板的生产一般需要涂覆防锈油，以满足生产过程和储存运输期间的防锈要求。工业发达国家的防锈油已经发展到薄层、超薄层，油膜厚度可以达到几个微米，去除油膜方便，节约大量的防锈油，降低使用成本，而且起到降低其它损耗的作用；而在我国，一般防锈油的油膜达到20 mm以上，不但影响到涂层外观，限制了使用范围，而且造成了大量的浪费和损失[1,2]。因此，研究涂油量的多少对钢板耐蚀性的影响规律对于优化涂油量具有重要意义。针对这个问题，已有研究者讨论了在盐雾试验下不同涂油量对普冷轧板防锈性能的影响，发现不同涂油量对钢板的防护效果存在差异，但涂油

定稿日期：2014-03-21
作者简介：方百友，男，1972年生，硕士
通讯作者：卢琳，E-mail: lulin1031@163.com，研究方向为材料的腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.061

量到一定程度后差异不明显，应根据钢板粗糙度来选择合适的涂油量[3]。但是，该研究中所用的研究方法仅是从表面状态对防护效果进行了分析，无法量化地探究不同涂油量下金属腐蚀行为的差异。因此，本文采用电化学方法对比研究了汽车用普冷板在4种涂油量条件下在盐水浸泡实验中的腐蚀行为及保护效果，为防锈油涂油量的选择提供了参考依据。

## 2 实验方法

本实验材料采用商用冷轧汽车IF钢板，剪裁成尺寸为60 mm×80 mm的试样，采用静电涂油法在其表面分别涂覆0.4，0.9，1.2和1.7 g/m$^2$ 4种重量的防锈油 (530F60) 备用。

根据标准SH/T0025-1999，将涂敷防锈油的试样吊挂在5%NaCl溶液中，溶液温度保持 (23±2)℃，浸泡时间为20 h。取出试样后用石油醚将防锈油除去，根据SHT0217-1998标准评定试样两面的锈蚀度，并取二者平均值判定锈蚀等级。需要注意的是，依据标准不考虑边缘效应，评定试样的有效面积为50 mm×50 mm，如图1所示。

电化学测试装置如图2所示 (工作面积为3.14 cm$^2$，辅助电极面积为4 cm$^2$)，测试采用VMP3多通道系统，在三电极体系中进行测量，工作电极为涂敷防锈油的IF钢板，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为箔片。

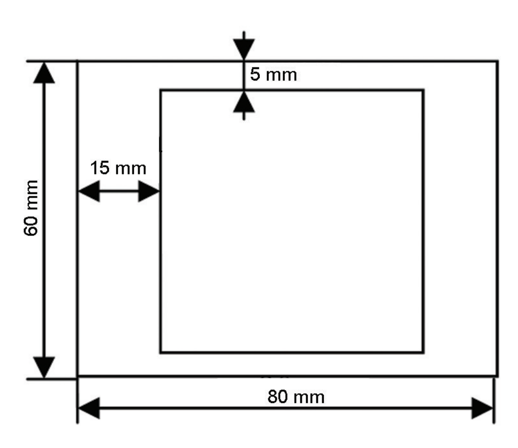



图1 评定板示意图

**Fig.1** Schematic view of the assessed board

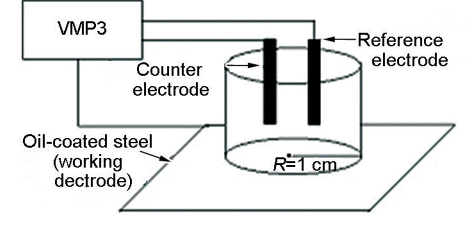



图2 电化学测试示意图

**Fig.2** Schematic view of electrochemical test system

分别测量浸泡0，2，4，8，12和20 h后涂油试样的开路电位，以此观察无外加电位条件下试样的腐蚀状态变化情况。分别测试不同涂油量的试样在5%NaCl溶液中浸泡4 h后的极化曲线，运用Tafel外推法可以计算出不同试样的腐蚀电流密度，将之与未涂敷防锈油的IF钢板的腐蚀电流密度相比，即可得到防锈油的保护效率。极化曲线的测量范围为−0.4~0.2 V *vs.* $E_{corr}$，扫描速率为0.5 mV/s。电化学阻抗可以用来对油膜体系的电阻特性变化进行检测。在本研究中，通过检测浸泡不同时间后防锈油试样的EIS谱，判断防锈油防护效果的变化规律。EIS的测量也采用三电极体系，频率扫描范围10$^5$~10$^{-2}$ Hz，扰动电位为10 mV。

本研究中采用的扫描频率为1 kHz，扫描的电位范围−0.5~0.5 V *vs* SCE，振幅为10 mV。电极表面的半导体膜处于电解质溶液中，半导体膜有空间电荷层存在时，其电容-电位关系符合Mott-Schottky公式 (式1、式2)[4,5]。

对于N型半导体

$$\frac{1}{C_{sc}^2}=\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 N_D}\left(U-U_{fb}-\frac{kT}{e}\right) \tag{1}$$

对于P型半导体

$$\frac{1}{C_{sc}^2}=-\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_o N_A}\left(U-U_{fb}-\frac{kT}{e}\right) \tag{2}$$

其中，$C_{sc}$为空间电荷层电容，$\varepsilon$为半导体的介电常数(本文为室温下空气中防锈油膜的介电常数，取值为15.6 F/m)，$\varepsilon_0$为真空介电常数 (为8.854×10$^{12}$ F/m)，e为电子电量，$N_D$、$N_A$分别为供体密度和受体密度。$U$为外加电位，$U_{fb}$为平带电位，$k$为波尔兹曼常数，$T$为绝对温度。

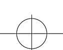
在进行Mott-Schottky分析时，假设测定的电容主要对应于空间电荷电容[6,7]，其他串联电容像Hemholtz电容、表面电容可以忽略不计。所以，通过电位-电容测试得到$C_{sc}^{-2}$与外加电位$U$构成直线关系，根据斜率可以求得$N_A$和$N_D$。

## 3 结果与讨论

### 3.1 腐蚀形貌及锈蚀度观察

图3列出了不同涂油量试样在5%NaCl溶液中浸泡20 h后的照片 (图a和b分别为试样的两面)，可以看出试样浸泡后出现了不可清洗的污渍及锈点，根据SHT0217-1998标准评定试样两面的锈蚀度，并取二者平均值判定锈蚀等级，评定结果如下表1。从表1中可以明显看出，随着涂防锈油量增大，锈蚀度逐渐减小，锈蚀等级增大，当油膜重量达到1.2 g/m$^2$时，所含的锈蚀度能控制在10%以内，锈蚀等级达





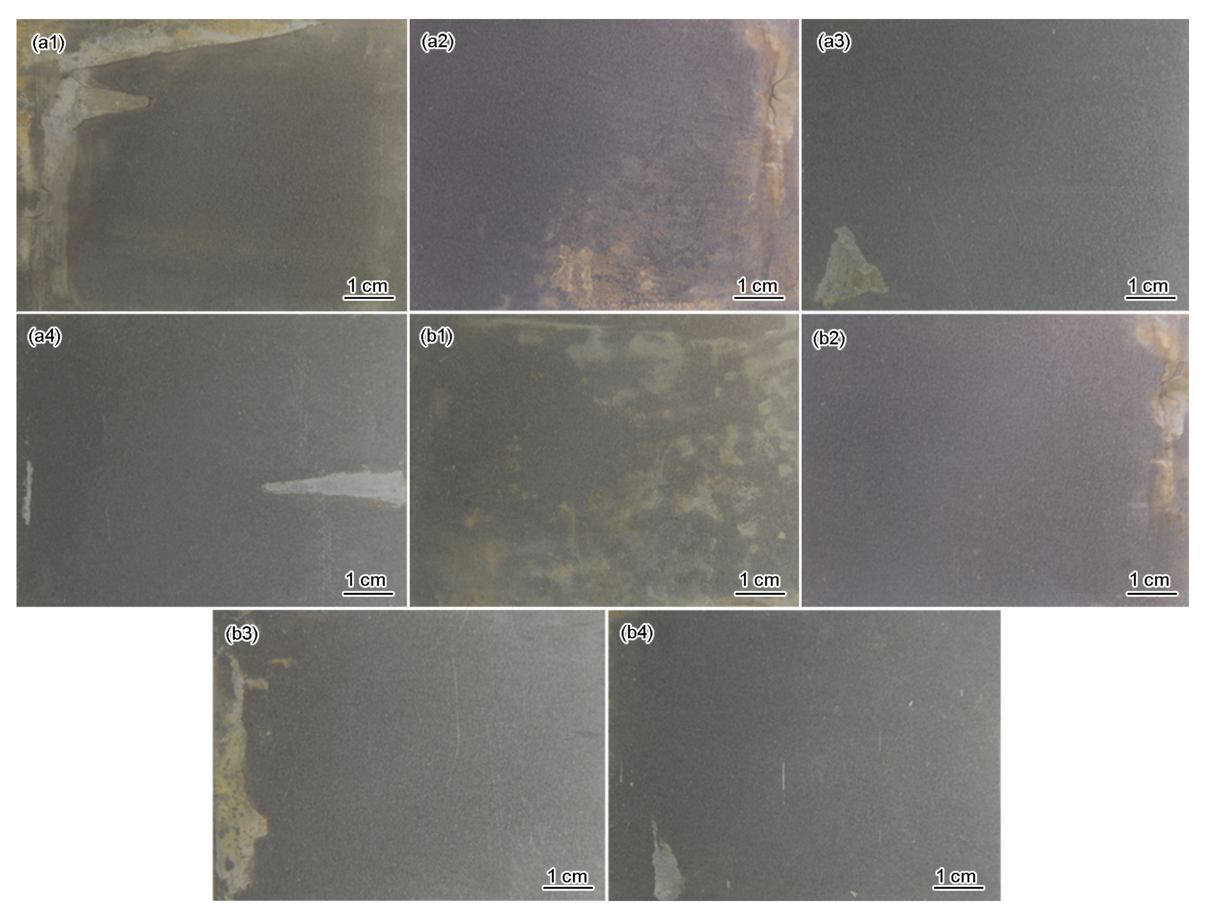



**图3** 涂油膜试样在5%NaCl溶液中浸泡20 h后的宏观照片

**Fig.3** Photos of oil-coated steels immersed for 20 h in 5% NaCl solution with 0.4 g/m$^2$ (a1, b1), 0.9 g/m$^2$ (a2, b2), 1.2 g/m$^2$ (a3, b3) and 1.7 g/m$^2$ (a4, b4) antirust oil



B级。

## 3.2 电化学行为特征

3.2.1 开路电位监测　对不同涂油量的防锈油试样在5%NaCl溶液中开路电位的时效变化进行检测，结果如图4所示。

从图4中可知，在浸泡初始，开路电位的大小为$E_0<E_{0.4}<E_{0.9}<E_{1.2}<E_{1.7}$。开路电位是无外加电流时试样的稳定电位，一般来说，开路电位越小其腐蚀越容易发生。裸金属板没有防锈油的防护作用，其腐蚀更快发生，因此其开路电位最负。对于涂有防锈油膜的试样，随涂油量增加其开路电位相应增大，也就是说其腐蚀越难发生。随着浸泡时间延长，有防锈油的试样开路电位逐渐下降，是由于盐水的渗入，在油膜/金属界面有腐蚀过程发生。而对于不涂油膜的裸板，开路电位浸泡至8 h后上升，这是由于此时钢板腐蚀堆积了一定量的腐蚀产物覆盖在表面，从而使得电位升高。相比之下，除了涂油量为1.7 g/m$^2$的试样，其他三种涂油量的试样在浸泡至8 h后的开路电位基本趋于一致且电位范围在−0.7 V左右，接近冷轧钢板的自然腐蚀电位，说明此时该三种油膜对基板的物理隔离作用基本丧失。但是浸泡8小时后，开路电位变化较为缓慢，基本保持稳定，此时防锈油中的缓蚀剂对腐蚀过程起到阻滞作用。

**表1** 不同涂油量试样在5%NaCl溶液中浸泡20 h后的锈蚀度

**Table 1** Rusting grade of different amounts of oil-coated steels immersed for 20 h in 5%NaCl solution

| Oil mass | Rusting degree | | Rusting |
|---|---|---|---|
| g·m$^{-2}$ | a | b | grade |
| 0.4 | 24% | 67% | D |
| 0.9 | 20% | 8% | C |
| 1.2 | 10% | 5% | B |
| 1.7 | 4% | 2% | B |

3.2.2 扫描极化曲线测试　分别测试不同涂油量试样在5%NaCl溶液中浸泡4 h的极化曲线，结果如图5。通过拟合阳极极化曲线的Tafel区 (图中箭头所指区域)，计算出其腐蚀电流密度$I_{corr}$如表2所

示，$I_{corr}$随着涂油量的增多而减小，自腐蚀电位$E_{corr}$相应升高，说明涂油量的增大使试样在5%NaCl溶液中的腐蚀速率降低。此外，根据未涂覆防锈油的IF钢板的极化曲线所得腐蚀电流密度，可计算出不同含量防锈油的保护效率，见表2，总体来看，涂油量越大其对冷轧钢板的保护效率越大，但其中，对于涂油量为0.9和1.2 g/m$^2$的两种试样，二者的保护效率差别不大。

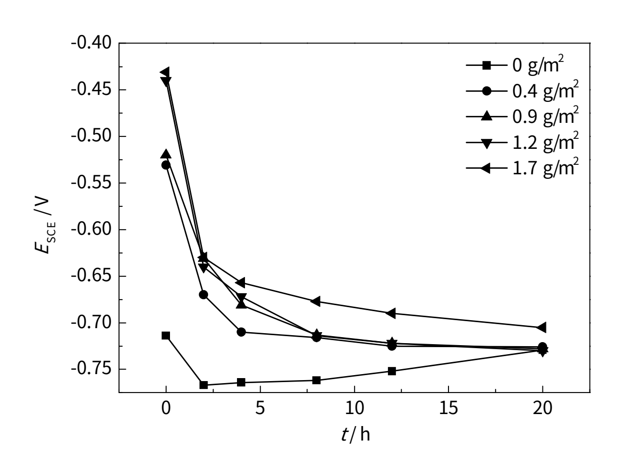



图4 不同涂油量试样在5%NaCl溶液中浸泡过程中的开路电位变化图

**Fig.4** Change of open circuit potential of different amounts of oil-coated steels in 5%NaCl solution

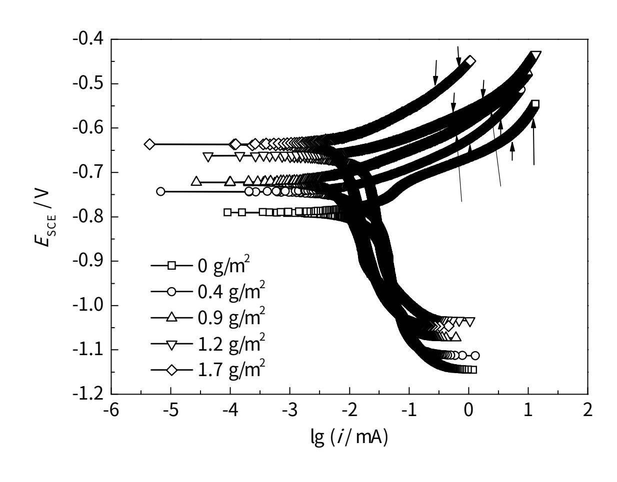



图5 防锈油膜试样在5%NaCl溶液中浸泡4 h后的极化曲线

**Fig.5** Polarization curves of oil-coated steels immersed for 4 h in 5%NaCl solution

**表2 不同涂油量试样在5%NaCl溶液中浸泡4 h后的腐蚀电流密度和保护效率**

**Table 2 Corrosion current density and protection efficiency of different amounts of oil-coated steels immersed for 4 h in 5%NaCl solution**

| Oil mass / g·m$^{-2}$ | $E_{corr}$ / V | $I_{corr}$ / μA | Protective efficacy |
|---|---|---|---|
| 0 | −0.799 | 37.15 | 0 |
| 0.4 | −0.745 | 26.3 | 29.2% |
| 0.9 | −0.722 | 20.89 | 43.76% |
| 1.2 | −0.667 | 22.9 | 38.35% |
| 1.7 | −0.636 | 17.78 | 52.13% |

3.2.3 EIS测试　测试试样垂直放置在5%NaCl溶液中浸泡不同时间下的电化学阻抗谱，低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$变化曲线和Nyquist图分别如图6和7所示。从图6可以看出，在同一浸泡时间下，涂油量多则$|Z|_{0.01\ Hz}$值相应越大。Shi等[8]认为$|Z|_{0.01\ Hz}$参数可以表征有机涂层的失效过程。防锈油膜对基材的物理防护作用类似于有机涂层，主要在于隔绝水等腐蚀性介质，当水透过油膜与基材接触，此时电化学反应产生，阻抗值将迅速降低。防锈油含量越多，膜层越厚，水的渗入更为缓慢，所以$|Z|_{0.01\ Hz}$相应越大。从图6中还可以看出，涂油量为0.9和1.2 g/m$^2$的两种试样的阻抗模值差别很小。此外，对于同一涂油量试样，随着浸泡时间的延长，试样逐步被溶液侵蚀，阻抗模值逐渐减小，在浸泡至8 h后，不同涂油量试样的$|Z|_{0.01\ Hz}$值均下降到1000 (Ω·cm$^2$) 范围。

采用$R(Q(R(QR)))$等效电路拟合Nyqusit图[9]，电路元件从左到右依次为：$R_s$为溶液电阻，$C$油为油膜电容，$R_{po}$为油膜孔隙电阻，$C_{dl}$为界面电容，$R_t$为电荷转移电阻。对比涂油量试样在不同浸泡时间下的电荷转移电阻，如图8所示，总体看出，涂油量越大，其电荷转移电阻相应越大，意味着电化学反应更困难，腐蚀倾向越小，耐蚀性更强。此外，对于0.9和1.2 g/m$^2$的两种涂油量来说，二者的$R_t$值相差很小，结合该两种油膜的保护效率和低频模值$|Z|_{0.01\ Hz}$都差别不大的结果，说明该两种涂油量对试样在盐水中保护效果相差不大。并且从图中可以看出，在浸泡0 h~4 h时间

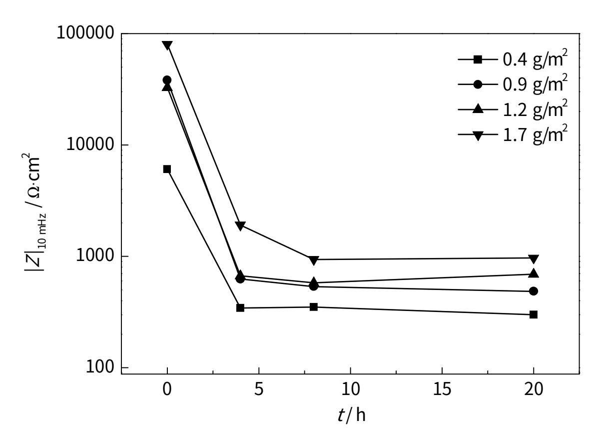
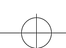



图6 防锈油膜试样在5%NaCl溶液中浸泡过程中$|Z|_{0.01\ Hz}$的变化曲线

**Fig.6** Change curves of $|Z|_{0.01\ Hz}$ of oil-coated steels immersed in 5%NaCl solution



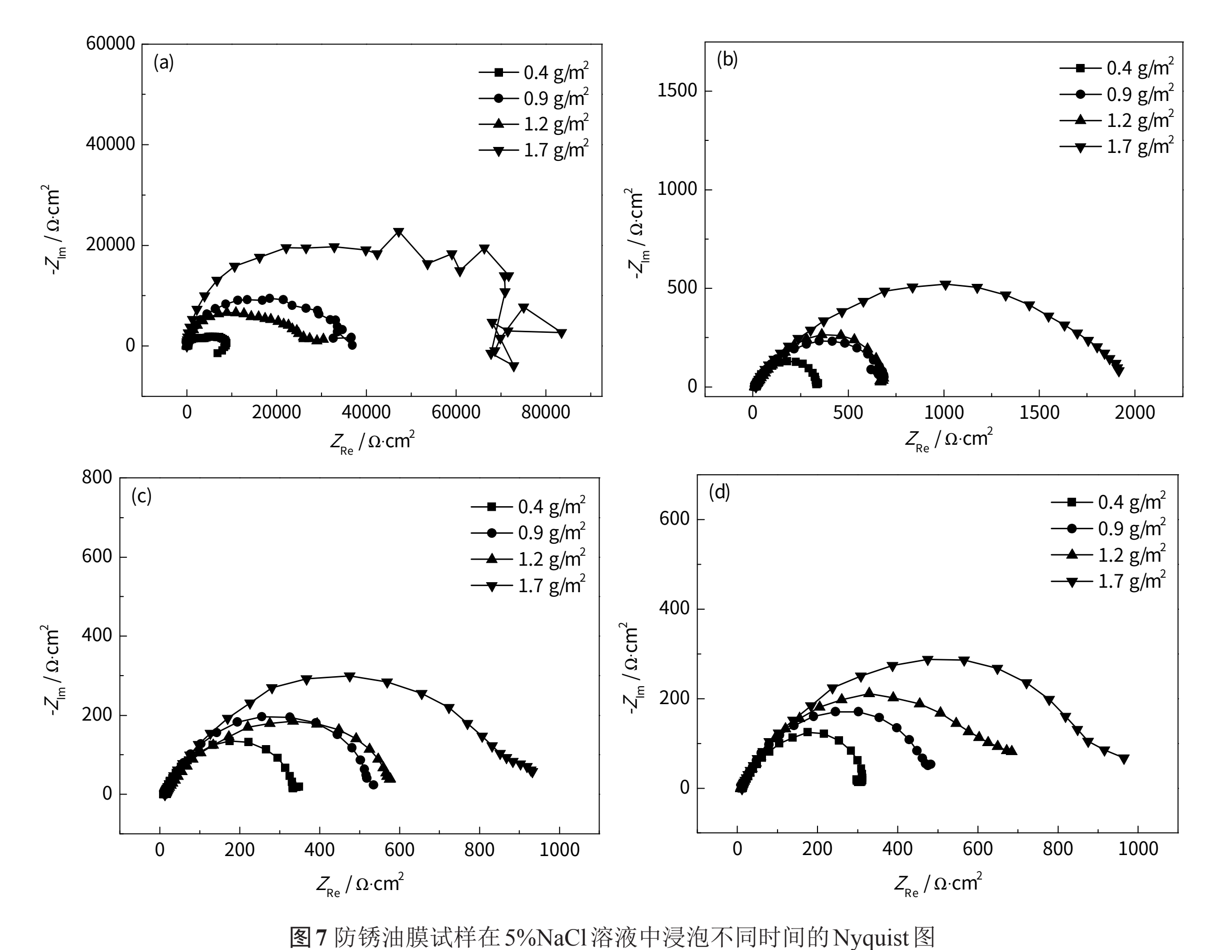



**图7** 防锈油膜试样在5%NaCl溶液中浸泡不同时间的Nyquist图

**Fig.7** Nyquist diagrams of oil-coated steels in 5%NaCl solution after immersion for 0 h (a), 4 h (b), 8 h (c) and 20 h (d)

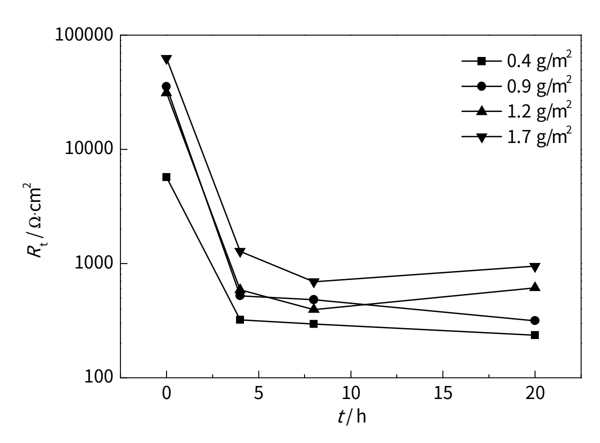


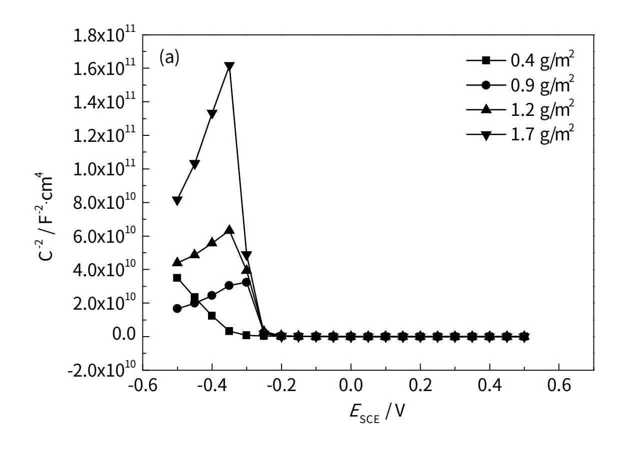

**图8** 不同油膜试样浸泡在5%NaCl溶液中的$R_t$变化曲线

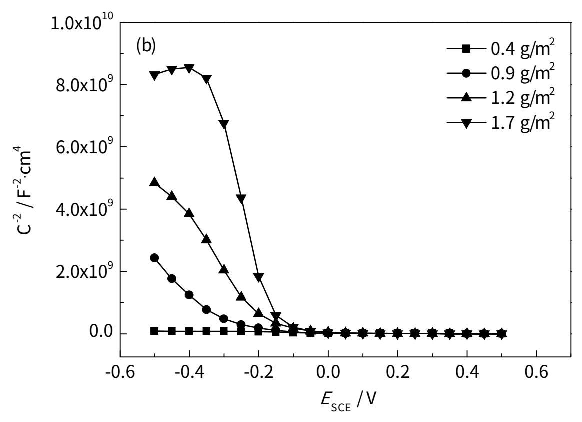
**Fig.8** Change curves of $R_t$ of oil-coated steels immersed in 5%NaCl solution

内，$R_t$降低迅速，说明在此时间内，由于NaCl溶液渗入到防锈油/钢板界面，钢板表面的电化学反应活性明显增大，腐蚀电化学反应发生。浸泡8 h之后，$R_t$值变化较小逐渐趋于稳定，说明此时电化学反应基本达到平衡，防锈油已基本失去对电解质溶液的阻挡作用。

3.2.4 Mott-Schottky测试　钟庆东等[4]利用Mott-Schottky分析技术研究发现防锈油膜在金属/油膜/电解质体系中具有类似于不锈钢表面钝化膜的半导体特征。在此基础上，我们测试不同涂油量的试样在5%NaCl溶液中的Mott-Schottky曲线，通过其导电行为差异对比其腐蚀行为差异，结果如图9所示。浸泡之初，除了涂油量为0.4 g/m$^2$的试样呈现出斜率为负的曲线外，其他3种试样均表现为斜率由正向负的转变，即半导体类型表现出由N型向P型的转变，说明此时金属/防锈油膜/电解质溶液存在两个空间电荷过渡层[10]。而随着浸泡时间延长，所有试样的M-S曲线均不发生斜率的转变，如图9b和c所示，只表现出P型半导体导电特征，对应一个空间电荷层。在浸泡开始时，对于涂油量为0.4 g/m$^2$的试样，油膜对电解质溶液的阻挡作用较弱，此时只表现出防锈油与电解质溶液界面空间电荷层电容信息；而对于涂油量更大的3种试样，油膜对电解质溶液有较好的隔离作用，此时体系存在双层结构，油膜内部空间电荷层以及油膜/溶液界面处的空间电荷层。当浸泡至4 h后，由于电解质溶液的不断渗入，油膜防护性的快速下降，油膜的空间电荷层消失，只反映油膜/溶液界面处的空间电荷层。

根据Mott-Schottky公式(2)，拟合在−0.5~−0.1 V



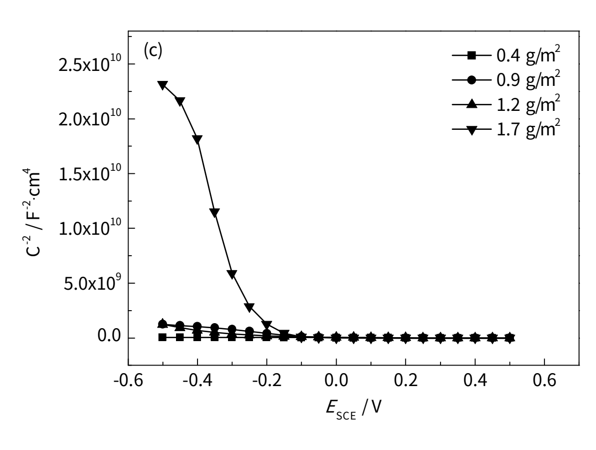




**图9** 防锈油膜试样在5%NaCl溶液中浸泡不同时间的Mott-Schottky图

**Fig.9** Mott-Schottky plots of oil-coated steels in 5%NaCl solution after immersion for 0 h (a), 4 h (b) and 8 h (c)

电位范围中斜率为负的M-S曲线段，计算出各油膜试样在浸泡不同时间下的载流子密度，结果如图10所示。从图中的变化趋势来看，在同一浸泡时间下，涂油量越多相应其载流子密度越小。载流子密度越小，意味着单位体积内所含有的自由电子及离子等导电粒子越少，体系电化学活性越低，其腐蚀进行更为缓慢。

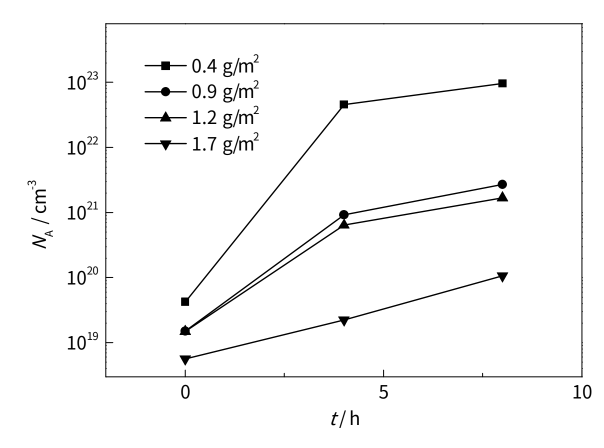



**图10** 在5%NaCl溶液中不同涂油量试样的载流子密度变化曲线

**Fig.10** Change curves of carrier density of oil-coated steels immersed in 5%NaCl solution

## 4 结论

(1) 在5%NaCl溶液中浸泡20 h后，1.2和1.7 g/m$^2$两个涂油量的钢板锈蚀度能保持在B级。

(2) 在5%NaCl溶液中浸泡4 h时，涂油量为1.7 g/m$^2$的钢板保护效率最高；其次为0.9和1.2 g/m$^2$且两者保护效率相差不大；涂油量为0.4 g/m$^2$的涂油量钢板保护效率最低。

(3) 在盐水浸泡加速实验中，0.9和1.2 g/m$^2$两个涂油量钢板的电化学指标相差很小，二者的耐蚀效果基本相同。

## 参考文献

[1] 陈红星, 祈庆琚, 应白桦. 防锈油的研究开发与应用 [J]. 表面技术, 2005, 34(2): 74

[2] 袁学军. 防锈油现状及发展趋势 [J]. 润滑油, 2007, 22(6): 61

[3] 魏圣明. 防锈油的使用对普冷板防锈性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(3): 229

[4] 钟庆东, 郑金, 徐乃欣等. 防锈油膜在5%$Na_2SO_4$溶液中的半导体导电行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 276

[5] Morrison S R著, 吴辉煌译. 半导体与金属氧化物电极的电化学 [M]. 北京: 科学出社, 1988: 132

[6] Sikors J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive flim on the tungsten [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45(12): 1875

[7] Schmuki P, Bohni H. Illumination effects on the stability of the passive on iron [J]. Electrochim. Acta, 1995, 40(6): 775

[8] Shi A, Koka S, Ullett J. Performance evaluation on the weathering resistance of two USAF coating systems (standard 85285 topcoat verus fluorinated APC topcoat) via electrochemical impedance spectroscopy) [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 52(3): 196

[9] 曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化工出版社, 1994

[10] 钟庆东, 郑金, 徐乃欣等. 防锈油膜失效过程中的导电行为转变 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 83



